

62
PCT

世界知的所有権機関
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C03C 1/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/01631</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月13日(13.01.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03630</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月6日(06.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/191221 1998年7月7日(07.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.)[JP/JP] 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 酒井千尋(SAKAI, Chihiro)[JP/JP] 年清義一(TOSHIKIYO, Yoshikazu)[JP/JP] 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 Osaka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岩佐義幸(IWASA, Yoshiyuki) 〒101-0031 東京都千代田区東神田2丁目10番17号 INビル Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: RAW MATERIAL COMPOSITION FOR SODA-LIME GLASS</p> <p>(54)発明の名称 ソーダ石灰系ガラスの原料組成物</p> <p>(57) Abstract A raw material composition for a soda-lime glass which can effectively inhibit the formation of nickel sulfide (NiS) during melting of the material. A foreign substance of nickel sulfide (NiS) which is present in a soda-lime glass is formed by the reaction, during vitrifying reaction at an elevated temperature, of Ni components contained in a metal particle containing nickel and in stainless steel used in a glass-melting furnace with sulfur (S) components contained in Na₂ SO₄ used as a material for glass. The inventive raw material composition for a soda-lime glass comprises a small amount of an additive comprising a metal oxide, a metal chloride, a metal sulfate or a metal nitrate. The composition can be used for reducing or completely vanishing the formation of NiS by the reaction of Ni and S during melting.</p>		

(57)要約

ガラス原料の熔融時に硫化ニッケル (NiS) が生成されるのを効果的に抑制することができるソーダ石灰系ガラスの原料組成物である。ソーダ石灰系ガラス中に存在する硫化ニッケル (NiS) の異物は、ガラス原料中に混入したNiを含む金属粒子や熔融窯に使用されているステンレス中のNi成分が、ガラス原料として使用されるNa₂SO₄中の硫黄 (S) 成分と高温状態でガラス化反応する過程で生成されるが、予めガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加しておく。これにより、熔融時におけるNiとSの反応によるNiSの生成を低減または完全消滅させることが可能となる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EES	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	FR	フランス	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FR	フィンランド	LK	スリランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GD	グレナダ	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GE	グルジア	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GH	ガーナ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GM	ギニア	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GN	ギニア・ビサウ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GU	グアム	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HU	ハンガリー		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IL	イスラエル	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IN	インド	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IS	アイスランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IT	イタリア	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	KE	ケニア	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KP	北朝鮮	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KR	韓国	PL	ポーランド		
DE	ドイツ			PT	ポルトガル		
DK	デンマーク			RO	ルーマニア		

明 細 書

ソーダ石灰系ガラスの原料組成物

技 術 分 野

本発明は、ソーダ石灰系ガラスの原料組成物に関し、特にガラス原料を熔融する際に硫化ニッケル (NiS) がガラス素地中に生成するのを効果的に抑制し、高品質のガラス製品を得ることが可能なソーダ石灰系ガラスの原料組成物に関する。

背 景 技 術

従来から行われているソーダ石灰系ガラスの製造方法では、ガラス原料を熔融窯で 1500°C に近い高温で溶解する過程で、熔融窯内部に使用されているステンレス中のニッケル (Ni) 成分や、ガラス原料中に不純物として存在する Ni を含む金属粒子 (例えばステンレス粒子) が熔融ガラス中に混入し、 Ni 成分とガラス原料として使用される芒硝 (Na_2SO_4) 中の硫黄成分 (S) とが反応して、熔融成形されたガラス素板中に硫化ニッケル (NiS) が微小な異物として存在することがある。 NiS の異物の存在頻度は、ガラス製品の 10 数トン (t) に 1 個程度と非常に低く、また球状を呈しており、粒径が 0.3mm 以下と非常に小さいため、製造ライン上での検出は非常に難しい。

このようなソーダ石灰系ガラスよりなる素板は、加工して建築用ガラスまたは自動車用の強化ガラス板とするために、軟化点 (600°C 付近) まで加熱した後、急冷してガラス板の表面層に圧縮応力を発生させている。

強化工程で加熱され常温に戻された強化ガラス中に硫化ニッケル (NiS) が異物として含まれる場合には、約 350°C 以上で安定な α 相の NiS が不安定な相として存在する。 α 相は常温では安定に存在できないため、時間の経過とともに常温で安定な β 相に相転移する。この相転移に伴って NiS は体積が膨張する。強化ガラス板は、その厚み方向の内部約 $2/3$ の部分に引張応力層が存在するため、引張応力層における NiS の体積膨張によりクラック (破損) が急速に進展してガラス板の自然破損に至る。

このような強化ガラスの自然破損を防止するために、強化工程で加熱され常温

に戻された強化ガラスを再び焼成炉（ソーク炉）の中に挿入して、再加熱し一定時間保持することによって、強化ガラス中に含まれているNiSを不安定な α 相から約300℃以下で安定な β 相に相転移させて体積膨張を生じさせ、強化ガラスを強制的に破損させることによって、NiSの異物を含む不良品を除去する方法が知られている（これをソーク処理という）。

しかしながら、このような熱処理を中心とした工程作業を行うことは、昇温に多くの時間と熱エネルギーを費やすため、製造コストのアップにつながり、また納期短縮や生産性向上の大きな障害となっている。

発 明 の 開 示

本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、ガラス原料の溶融時に硫化ニッケル（NiS）が生成されるのを効果的に抑制することができるソーダ石灰系ガラスの原料組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、ガラス原料中に着色成分として微量の酸化第二鉄（Fe₂O₃）、セレン（Se）、セリウム（Ce）、または他の金属材料が含有された場合に、ガラス原料の溶融時にNiSが生成されるのを効果的に抑制することができるソーダ石灰系ガラスの原料組成物を提供することにある。

ソーダ石灰系ガラス中に存在する硫化ニッケル（NiS）の異物は、ガラス原料中に混入したNiを含む金属粒子や溶融窯に使用されているステンレス中のNi成分が、ガラス原料として使用されるNa₂SO₄中の硫黄（S）成分と高温状態でガラス化反応する過程で生成される。予めガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加しておくこと、溶融時におけるNiとSの反応によるNiSの生成を、低減または完全消滅させることが可能となる。その理由は、ガラス原料中に、金属酸化物を微量添加した場合は、NiSが他の金属と共融化合物になり分解温度が低下し、また、金属の塩化物、硫酸塩または硝酸塩を微量添加した場合は、酸化作用が促進されNiの硫化物を生成しにくくなり、結果としてNiSの生成が抑制されるものと考えられる。

本発明の一態様では、芒硝（Na₂SO₄）を含有するガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を含有することを特徴と

する。

本発明の他の態様では、芒硝 (Na_2SO_4) を含有し、かつ、酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、セレン (Se)、セリウム (Ce) または他の金属材料が着色成分として含有するガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を含有することを特徴とする。

前記金属は、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉛 (Pb)、リチウム (Li)、カリウム (K) またはナトリウム (Na) の群から選ばれた少なくとも1種である。この場合、前記ガラス原料の総重量に占める前記添加物の重量百分率は、0.15%以下とすることができる。

実使用のフロート式溶融窯での NiS の異物の存在頻度は、ガラス製品10数トン (t) あたり1個程度であり、ガラス製品中の Ni 成分の含有量も10 ppm (0.001重量%) 以下と非常に少ない。従って、ガラス原料中に添加させる金属酸化物などの量は、極微量で十分であり、本発明により硫化ニッケル (NiS) の生成の低減または完全消滅に対して十分な効果を得ることが可能である。

発明を実施するための最良の形態

(実施例1)

実使用のフロート式溶融窯において、ガラス原料の溶融時にニッケル (Ni) 系の金属が硫黄 (S) 成分と反応して硫化ニッケル (NiS) が生成される場合を想定した再現実験を行った。

まず、表1に示す各原料を混合して200gのガラス原料を調整した。次いで、ガラス原料中に Ni 金属の粉末 (粒径 $149\mu\text{m}$) を、ガラス原料の総重量に示す重量百分率 (添加割合) が0.07%となるように添加し、 Ni 金属粉末入りのガラス原料1を調整した。

表 1

原 料	使用量(g)
珪砂	92.0
ソーダ灰	26.5
ドロマイト	23.6
石灰石	5.8
芒硝	2.0
カーボン	0.1
カレット	50.0
合計	200.0

Ni 粉末入りのガラス原料 1 をアルミナ製坩堝（容量 250 cc）に入れ、このアルミナ製坩堝を 600℃で 30 分間予備加熱した後に、1370℃に保持した電気炉内に挿入して 10 分間で 1400℃まで昇温した。さらに、この温度で 2.2 時間保持した後に電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス 1 とした。

表 2 は、試料ガラス 1 における、Ni の添加割合（wt %）、NiS の最大粒径（ μm ）、ガラス重量あたりの NiS の個数（個/g）を示したものである。NiS の個数の測定は、実体顕微鏡を用いて行った。

表 2

	添加割合 (wt %)	最大粒径 (μm)	個数 (個/g)
試料 1	0.0700	120	1.13

このように NiS が生成された試料ガラス 1 のガラス原料 1 と同配合のガラス

原料を 5 セット準備した。

1 つのセットのガラス原料中に、スズ (S n) の酸化物である酸化スズ (S n O₂) を添加し、N i 金属粉末と S n O₂ とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 2 とした。

同様にして、1 つのセットのガラス原料中に、鉄 (F e) の酸化物である酸化鉄 (F e₂ O₃) を添加し、N i 金属粉末と F e₂ O₃ とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 3 とした。

同様にして、1 つのセットのガラス原料中に、コバルト (C o) の酸化物である酸化コバルト (C o O) を添加し、N i 金属粉末と C o O とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 4 とした。

同様にして、1 つのセットのガラス原料中に、マンガン (M n) の酸化物である酸化マンガン (M n O) を添加し、N i 金属粉末と M n O とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 5 とした。

同様にして、1 つのセットのガラス原料中に、鉛 (P b) の酸化物である酸化鉛 (P b O) を添加し、N i 金属粉末と P b O とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 6 とした。

そして、これら各ガラス原料 2 ~ 6 をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス 2 ~ 6 とした。表 3 は、各試料ガラスにおける添加物の添加割合 (w t %)、N i S の最大粒径 (μ m)、ガラス重量あたりの N i S の個数 (個 / g) を示したものである。

表 3

	添加物	添加割合 (w t %)	最大粒径 (μ m)	個数 (個 / g)
試料 2	SnO_2	0.1500	200	0.52
試料 3	Fe_2O_3	0.1500	120	0.50
試料 4	CoO	0.1500	—	0.00
試料 5	MnO	0.1500	200	0.47
試料 6	PbO	0.1500	200	0.67

表 3 から明らかなように、ガラス原料中に金属酸化物を微量添加することにより、ガラス製品中の NiS の生成の抑制に大きな効果があることがわかる。

(実施例 2)

NiS が生成された試料ガラス 1 のガラス原料 1 と同配合のガラス原料を新たに 3 セット準備した。

次いで、1 つのセットのガラス原料中に、ナトリウム (Na) の硝酸塩である硝酸ナトリウム (NaNO_3) を、ガラス原料中の芒硝 (Na_2SO_4) に対して NaNO_3 の置換量が 50 % となるように添加し、 Ni 金属粉末と NaNO_3 とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 7 とした。

同様にして、1 つのセットのガラス原料中に、カリウム (K) の硝酸塩である硝酸カリウム (KNO_3) を、ガラス原料中の芒硝 (Na_2SO_4) に対して KNO_3 の置換量が 50 % となるように添加し、 Ni 金属粉末と KNO_3 とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 8 とした。

同様にして、1 つのセットのガラス原料中に、リチウム (Li) の硝酸塩である硝酸リチウム (LiNO_3) を、ガラス原料中の芒硝 (Na_2SO_4) に対して LiNO_3 の置換量が 50 % となるように添加し、 Ni 金属粉末と LiNO_3 と

を含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 9 とした。

そして、これら各ガラス原料 7～9 をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス 7～9 とした。表 4 は、各試料ガラスにおける金属の硝酸塩の添加条件、NiS の最大粒径 (μm)、ガラス重量あたりの NiS の個数 (個/g) を示したものである。

表 4

	添加条件	最大粒径 (μm)	個数 (個/g)
試料 7	$\text{NaNO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$	300	0.25
試料 8	$\text{KNO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$	400	0.39
試料 9	$\text{LiNO}_3 : \text{Na}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$	300	0.20

表 4 から明らかなように、ガラス原料中に金属の硝酸塩を微量添加することにより、ガラス製品中の NiS の生成の抑制に大きな効果があることがわかる。

(実施例 3)

NiS が生成された試料ガラス 1 のガラス原料 1 と同配合のガラス原料を新たに 7 セット準備した。

1 つのセットのガラス原料中に鉄 (Fe) の粉末を添加し、Ni 金属粉末と Fe とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 10 とした。

同様にして、1 つのセットのガラス原料中に Fe の酸化物である酸化鉄 (Fe_2O_3) を添加し、Ni 金属粉末と Fe_2O_3 とを含有する含有を調整し、ガラス原料 11 とした。

同様にして、1 つのセットのガラス原料中に Fe の塩化物である塩化鉄の水和物 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を添加し、Ni 金属粉末と $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料 12 とした。

同様にして、1つのセットのガラス原料中にFeの硫酸塩である硫酸鉄の水和物 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を添加し、Ni金属粉末と $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ とを含有するガラス原料を調整し、ガラス原料13とした。

同様にして、1つのセットのガラス原料中にFeの硝酸塩である硝酸鉄の水和物 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を、割合(wt%)を変えてそれぞれ添加し、Ni金属粉末と $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ とを含有するガラス原料をそれぞれ調整し、ガラス原料14～16とした。

そして、各ガラス原料10～16をアルミナ製坩堝に入れ、このアルミナ製坩堝を電気炉内に挿入して昇温保持した。そして、電気炉内から取り出し、キャストしたものを試料ガラス10～16とした。

表5は、各試料ガラスにおける添加物、添加割合(wt%)、NiSの最大粒径(μm)、ガラス重量あたりのNiSの個数(個/g)を示したものである。

表 5

	添加物	添加割合 (wt%)	最大粒径 (μm)	個数 (個/g)
試料10	Fe	0.1500	300	1.70
試料11	Fe_2O_3	0.1500	120	0.50
試料12	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1500	300	0.80
試料13	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.1500	120	0.73
試料14	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.1500	50	0.01
試料15	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.1000	500	0.66
試料16	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.0750	137	1.03

表 5 から明らかなように、ガラス原料中に Fe の酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩を微量添加することにより、ガラス製品中の Ni S の生成の抑制に大きな効果があることがわかる。

実際のガラス製品においては、ガラス中の Ni 濃度が表 2 に示した値よりも遥かに低くなり、前記のとおり 10 ppm (0.001 重量%) 以下である。従って、添加させる添加物の重量も少なくなり、実施例の結果から添加量はガラス原料の重量に対して 0.01 重量% 以下でも十分に効果があることがわかる。

以上の各実施例は、ガラス組成に微量の着色成分、例えば微量の酸化第二鉄 (Fe₂O₃)、セレン (Se)、セリウム (Ce) または他の金属材料が含有されたガラス原料についても適用することができる。

産 業 上 の 利 用 可 能 性

本発明によればガラス原料に金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を微量添加させているため、熔融ガラス中のニッケル (Ni) 成分と硫黄 (S) 成分が反応して硫化ニッケル (Ni S) が生成されるのを抑制することができ、ひいてはガラス製品中の Ni S の量を大幅に減少せしめることが可能である。

また、ガラス板に対する上記添加物の微量添加は、着色性や粘性または膨張率等のガラスの諸物性値を変化させることはなく、従来通りの品質を保つことが可能であるので、実用上のメリットは非常に大きい。

以上に示した結果から、本発明によって Ni S をほとんど含まないガラス製品を製造することが可能となり、実用上はガラス原料に対して 0.01 重量% 以下の添加量でも硫化ニッケル (Ni S) を十分に減少または消滅させることができ、強化ガラスの製造工程においてもソーク処理が不要となるため、製造コストの低減を図ることが可能である。

さらに、従来と同様の工程を経てソーダ石灰系ガラスの製造を行うことができるから、従来の製造設備をそのまま使用でき、設備の大幅な変更や増設等を必要とせず、強化ガラスとしての品質向上並びに設備の可動コストの低減をも図ることが可能である。

請 求 の 範 囲

1. 芒硝 (Na_2SO_4) を含有するガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を含有することを特徴とするソーダ石灰系ガラスの原料組成物。

2. 前記金属が、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉛 (Pb)、リチウム (Li)、カリウム (K)、ナトリウム (Na) よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載のソーダ石灰系ガラスの原料組成物。

3. 前記ガラス原料の総重量に占める前記添加物の重量百分率が0.15%以下である請求項2に記載のソーダ石灰系ガラスの原料組成物。

4. 芒硝 (Na_2SO_4) を含有するガラス原料中に、硝酸ナトリウム (NaNO_3)、硝酸カリウム (KNO_3)、硝酸リチウム (LiNO_3) からなる群から選ばれた1種である添加物を含有し、前記ガラス原料の芒硝 (Na_2SO_4) に対して、前記添加物の置換量が約50%であるソーダ石灰系ガラスの原料組成物。

5. 芒硝 (Na_2SO_4) を含有し、かつ、酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、セレン (Se)、セリウム (Ce)、他の金属材料よりなる群から選ばれた1種を着色成分として含有するガラス原料中に、金属の酸化物、塩化物、硫酸塩または硝酸塩からなる添加物を含有することを抑制することを特徴とするソーダ石灰系ガラスの原料組成物。

6. 前記金属が、スズ (Sn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、マンガン (Mn)、鉛 (Pb)、リチウム (Li)、カリウム (K)、ナトリウム (Na) よりなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項5に記載のソーダ石灰系ガラスの原料組成物。

7. 前記ガラス原料の総重量に占める前記添加物の重量百分率が0.15%以下である請求項6に記載のソーダ石灰系ガラスの原料組成物。

8. 芒硝 (Na_2SO_4) を含有し、かつ、酸化第二鉄 (Fe_2O_3)、セレン (S e)、セリウム (C e)、他の金属材料よりなる群から選ばれた1種を着色成分として含有するガラス原料中に、硝酸ナトリウム (NaNO_3)、硝酸カリウム (KNO_3)、硝酸リチウム (LiNO_3) からなる群から選ばれた1種である添加物を含有し、前記ガラス原料の芒硝 (Na_2SO_4) に対して、前記添加物の置換量が約50%であるソーダ石灰系ガラスの原料組成物。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03630

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁶ C03C1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁶ C03C1/00-25/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

(NIS OR NIAS OR (SULPH? AND NI?) OR (SULPHIDE? AND NICKEL?)) AND IC=C03C AND NA2S04
(NIS OR NIAS OR (SULPH? AND NI?) OR (SULPHIDE? AND NICKEL?)) AND (IC=C03C-001 OR IC=C03C-003)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, 0823404, A2 (Ford Motor Company), 11 February, 1998 (11. 02. 98), Page 2, lines 40 to 53 ; page 3 ; page 5, lines 56, 57 & US, 5725628, A	1-3, 5-7
Y		1-3, 5-7
X	JP, 51-007006, A (Central Glass Co., Ltd.), 21 January, 1976 (21. 01. 76), Full text ; Table 2, Sample Nos. 3, 4, 12, 13 (Family: none)	1, 2, 4-6, 8
Y		1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 September, 1999 (24. 09. 99)

Date of mailing of the international search report
5 October, 1999 (05. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03630

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 09-169537, A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 30 June, 1997 (30. 06. 97), Par. Nos. [0005] to [0015], [0019], [0020] ; Table 1 (Family: none)	1, 5 1-3, 5-7
Y		
X	JP, 07-144922, A (PPG Industries Inc.), 6 June, 1995 (06. 06. 95), Claims 1, 2, 6 ; Par. Nos. [0005] to [0008], [0011], [0027] & EP, 639537, A1 & EP, 639537, B1 & US, 5401287, A & BR, 9402764, A & CA, 2129086, A & CA, 2129086, C & DE, 69401623, E & CN, 1102628, A & JP, 02-744201, B2 & MX, 185484, B	1-3, 5-7
Y		1-3, 5-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C03C1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl^o C03C1/00-25/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

(NIS OR NIAS OR (SULPH? AND NI?) OR (SULPHIDE? AND NICKEL?)) AND IC=C03C AND NA2S04
 (NIS OR NIAS OR (SULPH? AND NI?) OR (SULPHIDE? AND NICKEL?)) AND (IC=C03C-001 OR IC=C03C-003)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 0823404, A2 (Ford Motor Company) 11. 2月. 1998 (11. 02. 98) 第2頁第40~53行、第3頁、第5頁第56~57行 &US, 5725628, A	1-3, 5-7
Y		1-3, 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 09. 99

国際調査報告の発送日

05.10.99

調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木 紀子

4 T

9635

電話番号 03-3581-1101 内線 3464

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 51-007006, A (セントラル硝子株式会社) 21. 1月. 1976 (21. 01. 76) 全文、第2表の試料番号3, 4, 12, 13 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6, 8
Y		1-8
X	JP, 09-169537, A (日本板硝子株式会社) 30. 6月. 1997 (30. 06. 97) 【0005】-【0015】段落、【0019】-【0020】 段落、表1 (ファミリーなし)	1, 5
Y		1-3, 5-7
X	JP, 07-144922, A (ピーピージー インダストリー ズ, インコーポレーテッド) 06. 6月. 1995 (06. 06. 95) 請求項1, 2, 6, 【0005】-【0008】段落、 【0011】段落、【0027】段落 &EP, 639537, A1 &EP, 639537, B1 &US, 5401287, A &BR, 9402764, A &CA, 2129086, A &CA, 2129086, C &DE, 69401623, E &CN, 1102628, A &JP, 02-744201, B2 &MX, 185484, B	1-3, 5-7
Y		1-3, 5-7